

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hiroaki KANEKO, et al
Title: CATALYST COMPOSITION
Appl. No.: Unassigned
Filing Date: February 12, 2001
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned



1006505

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Japanese Patent Application
No. 2000-038461 filed 16 FEBRUARY 2000.

Respectfully submitted,

By

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Glenn Law", written over a horizontal line.

Date: February 12, 2001

FOLEY & LARDNER
Washington Harbour
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Telephone: (202) 672-5426
Facsimile: (202) 672-5399

Glenn Law
Attorney for Applicant
Registration No. 34,371

Kaneko
040302/0259

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 0 年 2 月 1 6 日

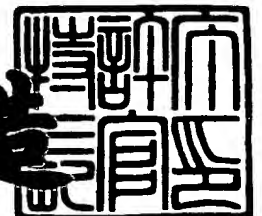
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 0 - 0 3 8 4 6 1

出 願 人
Applicant (s): 日 産 自 動 車 株 式 会 社

2 0 0 0 年 1 2 月 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 1 0 2 5 4 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM98-02132

【提出日】 平成12年 2月16日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01J 2/00
F02M 27/02
H01M 4/90

【発明の名称】 触媒組成物、その製造方法及びその使用方法

【請求項の数】 7

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内
【氏名】 金子 浩昭

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内
【氏名】 羽賀 史浩

【特許出願人】
【識別番号】 000003997
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100059258
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【選任した代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100098383

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 純子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015093

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706785

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒組成物、その製造方法及びその使用方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 示性式 $A'B'O_3$ で表される型のペロブスカイト型複合酸化物であって、AがA' とA''、BがB' とB'' の2種類の構成元素からなり、次の一般式 $A'_{1-x}A''_xB'_{1-y}B''_yO_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含むことを特徴とする触媒組成物。

【請求項2】 A' がLa及び／又はCeであり、A'' がLa, Ca, Sm, Ce, Sr, Ba及びPrから成る群から選ばれる少なくとも1種、B' がCo, Fe, Mn及びGdから成る群から選ばれる少なくとも1種、B'' がRu及び／又はRhであることを特徴とする請求項1記載の触媒組成物。

【請求項3】 xが0.1 < x ≤ 0.5の範囲であり、yが0.05 < y ≤ 1の範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載の触媒組成物。

【請求項4】 請求項1～3いずれかの項記載の触媒組成物を製造するにあたり、上記一般式 $A'_{1-x}A''_xB'_{1-y}B''_yO_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物は、A' のLa及び／又はCeが塩化物、硝酸塩又は炭酸塩、A'' のLa, Ca, Sm, Ce, Sr, Ba及びPrから成る群より選ばれる少なくとも一種が塩化物、硝酸塩又は炭酸塩、B' のCo, Fe, Mn及びGdから成る群より選ばれる少なくとも1種が硝酸塩又は炭酸塩、B'' のRu, Rhが塩化物又は硝酸塩を用いて調製されることを特徴とする触媒組成物の製造方法。

【請求項5】 一般式 $A'_{1-x}A''_xB'_{1-y}B''_yO_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、炭酸塩の水熱反応により生成するモノオキシ炭酸塩を経由して製造されることを特徴とする請求項4記載の触媒組成物の製造方法。

【請求項6】 請求項1～3いずれかの項記載の触媒組成物を、アルミナ又はシリカゾルと混練してスラリー化後、ハニカム型担体に塗布して、炭化水素系燃料又はアルコール系燃料を改質して水素を製造する燃料改質用触媒として用いることを特徴とする触媒組成物の使用方法。

【請求項7】 請求項1～3いずれかの項記載の触媒組成物を、アルミナ又はシリカゾルと混練してスラリー化後、固体電解質基板上に塗布し、固体電解質型燃

料電池の電極触媒として用いることを特徴とする触媒組成物の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒組成物、その製造方法及びその使用方法に関し、特に炭化水素系液体燃料、又はアルコール系液体燃料を用いて水素を製造する燃料改質用触媒及び固体電解質型燃料電池の電極触媒として用いることができる触媒作用を有するペロブスカイト型複合酸化物であるイオン伝導性を有する複合酸化物を含む触媒組成物、その製造方法及びその使用方法に関する。

【0002】

【従来技術】

メタノール等のアルコール系液体燃料を用いて水素を製造する改質触媒としては、Cu-Zn系触媒が一般的である。Cu-Zn系触媒の特徴はメタノールの水蒸気改質反応に関する高い反応選択性にある。

メタノールの水蒸気改質反応は $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ で示され、 CO_2 と H_2 のみが生成するが、同時にメタノールの分解反応 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ が起こり、COが生成される。このCOの生成を低く抑えることが選択性の高さとなる。

【0003】

しかしながら、従来のCu-Zn系触媒を用いてかかる高選択性を維持するためには、比較的狭い温度範囲（ $300^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ ）で触媒を使用する必要がある。触媒温度が 320°C を超えるとメタノールの分解反応が急速に進みCOを生成するとともにCuの結晶粒径の成長が起こり、触媒自体の性能を失活するという問題が生じる。

【0004】

また、炭化水素系液体燃料の水蒸気改質触媒として、はジルコニウム-希土類金属（Y, La）-アルカリ土類金属（Mg, Ca）とRuとを担持した触媒が提案（特開平8-196907）されている。かかる触媒は低スチーム/カーボン比で高い活性を示すことが特徴となっているが、触媒が活性を示す温度は65

0℃以上、スチーム／カーボン比＝3．0～1．85と高温かつ高いスチーム／カーボン比を必要としており、自動車等への車載型燃料電池を考慮したシステムへの適用は困難であるという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、イオン伝導性を有する複合酸化物の構造中に、ルテニウム、ロジウム等の貴金属成分を組み込むことによって高分散状態で、しかも例えば、改質反応の一つである部分酸化反応のような高温かつ酸素を介在させる雰囲気等の中でも安定性良くその高活性を維持する高活性・高選択性触媒組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

また、本発明の目的は、低スチーム／カーボン比の運転条件下においても、炭素が析出し難く、長時間にわたって経済性良く安定に運転することができる、炭化水素等の燃料を改質して、水素を製造することができる燃料改質用触媒として使用する触媒組成物の使用方法を提供することである。

【0007】

更に、本発明の目的は、炭化水素及びアルコール等液体燃料の改質触媒としての他、電極触媒、低温型完全酸化触媒等として使用する触媒組成物の使用方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載の触媒組成物は、示性式 ABO_3 で表される型のペロブスカイト型複合酸化物であって、Aが A' と A'' 、Bが B' と B'' の2種類の構成元素からなり、次の一般式 $A'_{1-x}A''_x B'_{1-y}B''_y O_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含むことを特徴とする。

【0009】

請求項2記載の触媒組成物は、請求項1記載の触媒組成物において、 A' がLa及び／又はCeであり、 A'' がLa, Ca, Sm, Ce, Sr, Ba及びPrから成る群から選ばれる少なくとも1種、 B' がCo, Fe, Mn及びGdから

成る群から選ばれる少なくとも1種、 B'' が Ru 及び／又は Rh であることを特徴とする。

【0010】

請求項3記載の触媒組成物は、請求項1又は2記載の触媒組成物において、 x が $0.1 < x \leq 0.5$ の範囲であり、 y が $0.05 < y \leq 1$ の範囲であることを特徴とする。

【0011】

請求項4記載の触媒組成物の製造方法は、請求項1～3いずれかの項記載の触媒組成物を製造するにあたり、上記一般式 $A'_{1-x} A''_x B'_{1-y} B''_y O_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、 A' の La 及び／又は Ce が塩化物、硝酸塩又は炭酸塩、 A'' の La , Ca , Sm , Ce , Sr , Ba 及び Pr から成る群より選ばれる少なくとも一種が塩化物、硝酸塩又は炭酸塩、 B' の Co , Fe , Mn 及び Gd から成る群より選ばれる少なくとも1種が硝酸塩又は炭酸塩、 B'' の Ru , Rh が塩化物又は硝酸塩を用いて調製されることを特徴とする。

【0012】

請求項5記載の触媒組成物は、請求項4記載の触媒組成物の製造方法において、一般式 $A'_{1-x} A''_x B'_{1-y} B''_y O_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、炭酸塩の水熱反応により生成するモノオキシ炭酸塩を経由して製造されることを特徴とする。

【0013】

請求項6記載の触媒組成物の使用方法は、請求項1～3いずれかの項記載の触媒組成物を、アルミナ又はシリカゾルと混練してスラリー化後、ハニカム型担体に所定量塗布して、炭化水素系燃料又はアルコール系燃料を改質して水素を製造する燃料改質触媒として用いることを特徴とする。

【0014】

請求項7記載の触媒組成物の使用方法は、請求項1～3いずれかの項記載の触媒組成物を、アルミナ又はシリカゾルと混練してスラリー化後、固体電解質基板上に塗布し、固体電解質型燃料電池の電極触媒として用いることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒組成物は、示性式 ABO_3 で表される型のペロブスカイト型複合酸化物であって、AがA' とA''、BがB' とB'' の2種類の構成元素からなり、一般式 $A'_{1-x} A''_x B'_{1-y} B''_y O_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含む。

【0016】

上記一般式 $A'_{1-x} A''_x B'_{1-y} B''_y O_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物は、イオン伝導性を有するペロブスカイト型複合酸化物であり、A' をLa及び／又はCeとし、A'' をLa, Ca, Sm, Ce, Sr, Ba及びPrから成る群から選ばれる少なくとも1種、B' をCo, Fe, Mn及びGdから成る群から選ばれる少なくとも1種とし、B'' をRu及び／又はRhとしたことで、イオン伝導性を高めるAサイトの格子欠陥と、改質反応の反応速度、特に改質反応の反応速度に重要な貢献をするBサイト元素、特にRu, Rhの原子価を有効に制御させ、イオン伝導性を高め、改質反応速度の向上を図ることを可能とし、また各種改質反応条件下で雰囲気耐久性の向上と低温作動ならびに低スチーム／カーボン比での運転を可能とする燃料改質触媒用ならびに電極触媒用等に有効に用いられることとなる。

【0017】

また好適には、ペロブスカイト型複合酸化物を表す上記式中、 $0.1 < x \leq 0.5$ 、 $0.05 < y \leq 1$ であることが好ましい。

【0018】

A' サイトの置換量は $0.1 \leq x \leq 0.5$ であり、必要な格子欠陥を導入し、構造を安定化させるため、特に $0.1 \leq x \leq 0.3$ であることが好ましい。

【0019】

また、B' サイトの置換量は $0.05 < y \leq 1$ であり、Bサイト元素の反応性を高めるため、特に $0.2 \leq y \leq 0.5$ であることが好ましい。

【0020】

ペロブスカイト型複合酸化物のAサイトの各金属のモル比率を変化させることで、Bサイト金属の原子価が制御され、その結果、電子状態の制御が行なわれる

。また、Aサイトの格子欠陥を持つペロブスカイト構造を構成することで、酸素の放出吸収能を向上させた結果、例えば炭化水素化合物の部分酸化反応による改質反応のような比較的高温を必要としていた反応の反応開始温度の低下が図れる。更にペロブスカイト型複合酸化物自体のシンタリング抑制効果により耐熱性及び耐久性が改善される。

【0021】

また、Aサイトに格子欠陥を有するペロブスカイト構造を構成することで、酸素の放出吸収能を向上させたため、固体電解質／電極触媒界面の内部抵抗が減少し、作動温度の低温化が図れることになり、更にペロブスカイト型複合酸化物自体のシンタリング抑制効果により耐熱性及び耐久性が改善され、また、上記格子欠陥を導入した結果、一般に酸素移動に重要な執着酸素を増加させることができる。吸着酸素は、a) α -酸素：800℃以下の幅広い温度域で脱離し、Aサイトイオンの部分置換によって生じる酸素空孔に収着しているものと、b) β -酸素：820℃付近で鋭いピーク状に脱離し、Bサイト原子の低原子化への還元に対応するものがあり、この2種の酸素の存在により、結晶構造中に存在するRu及びRuの安定化が図られるため、幅広い温度域での酸素の移動性が向上する。

【0022】

該複合化合物の各構成元素は、触媒に含まれるこれらの全てが複合化している場合にその上記した作用は最大限に発揮されるが、少なくとも一部が複合体を形成しうる場合でも上記作用を得ることができる。

【0023】

該複合化合物の各構成元素は、熱耐久後での別々の酸化物として分離することではなく複合酸化物として存在することができ、これは例えばX線解析測定により確認することができる。

【0024】

該複合化合物の各構成元素には、その上記作用を妨げる量でなければ微量の不純物を含んでも構わず、例えば、バリウム中に含まれるストロンチウムや、La中に含まれるCe、Nd、Pr、Ce中に含まれるLa、Nd、Pr、Pr中に

含まれる La, Ce, Nd 等である。

。

【 0 0 2 5 】

ペロブスカイト型複合酸化物は、触媒組成物中、50～100重量%、好ましくは80～95重量%含有される。かかる範囲とすることにより、触媒性能を十分に発揮することができる。

【 0 0 2 6 】

更に触媒組成物中には、前記ペロブスカイト型複合酸化物に加えて、アルミナ又はシリカを含有することもできる。アルミナ又はシリカは、ペロブスカイト型複合酸化物の熱による凝集を抑制し、触媒特性の耐久による低下を抑えるという作用を有する。その量は触媒組成物中、5～20重量%、好ましくは5～15重量%である。かかる範囲とすることにより、触媒特性を低下させず、熱的に安定な触媒とすることができる。

【 0 0 2 7 】

本発明に用いるペロブスカイト型複合酸化物は、複合酸化物の各構成元素の硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、クエン酸、塩酸塩等を、所望する複合酸化物の組成比に混合し、仮焼成した後粉碎して、熱処理焼成する固相反応や、複合酸化物の各構成要素の硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、クエン酸塩等を、所望する複合酸化物の組成比に混合し、水に溶解した後、必要に応じて NH_4OH や NH_3CO_3 等のアルカリ溶液を滴下して沈殿物を生成し、ろ過した後沈殿物を乾燥させて焼成する共沈法により調整することができる。

【 0 0 2 8 】

特に出発塩に硝酸塩を用いた場合は、例えば炭酸水素アンモニウム溶液中に添加して一旦炭酸塩とした後、加熱水蒸気中での水熱反応によりモノオキシ炭酸塩を合成した後、空気中で焼成することにより得られる。

また、出発塩が炭酸塩の場合は、例えば純水中に分散後、加熱水蒸気中での水熱反応によりモノオキシ炭酸塩を合成した後、空気中で焼成することにより得られる。

【 0 0 2 9 】

具体的に硝酸塩の場合には、硝酸La及び／又はCe、硝酸La、Ca、Sm、Ce、Sr、Ba及びPrから成る群より選ばれる少なくとも1種、Co、Fe、Mn及びGdから成る群より選ばれる少なくとも1種を所望する複合酸化物の化学量論比で秤量後、純水を用いて溶解し、混合溶液に、硝酸ルテニウム及び／又は硝酸ロジウム溶液を添加して十分に攪拌混合する。

【0030】

次いで、オートクレーブ中に予め炭酸水素アンモニウムを純水で分散・拡散しながら前記混合溶液を添加する。全量を添加した後、オートクレーブ中に120℃の水蒸気を密閉状態で投入する。

オートクレーブ内圧が 1.1 kg/cm^2 になる様に水蒸気圧約 2 kg/cm^3 の水蒸気を圧入し、この状態で2～3時間反応を継続させ、水蒸気の挿入が必要なくなってから約0.5時間後に反応を終了させる。ここで、水蒸気の投入が必要でない状態とは、内圧の変化が $\pm 0.1 \text{ kg/cm}^2$ となった状態をいう。

また、出発塩として塩化物を使用した時も、上記硝酸塩の場合と同様である。

【0031】

具体的に炭酸塩の場合には、炭酸La及び／又はCe、炭酸La、Ca、Sm、Ce、Sr、Ba及びPrから成る群より選ばれる少なくとも1種、炭酸Co、Fe、Mn及びGdから成る群より選ばれる少なくとも1種を所望する複合酸化物の化学量論化で秤量後、純水を用いて溶解して混合した混合溶液に、硝酸ルテニウム及び／又は硝酸ロジウム溶液を添加して十分に攪拌混合する。

【0032】

オートクレーブ中に前記混合溶液を添加し、全量を添加した後、オートクレーブ中に120℃の水蒸気を密閉状態で投入する。それ以降は、硝酸塩の場合と同様である。

【0033】

反応終了後、ろ過し、洗浄し、乾燥し、次いで空气中400～600℃で焼成してペロブスカイト型複合酸化物を得る。

【0034】

得られたペロブスカイト型複合酸化物粉末を、スラリー中5～20重量%、好

ましくは5～10重量%のアルミナまたはシリカを含む硝酸酸性ゾルと、遊星型ボールミルを用いて粉碎混合してスラリーを得る。尚、アルミナ又はシリカの含有量をかかるとしてのは、かかる範囲を逸脱すると相対的にペロブスカイト成分の低下になり好ましくないからである。

【0035】

アルミナゾル又はシリカゾルを用いることで、アルミニウム又はシリカの水溶性塩で調製したものに比べ、結晶構造の均一性と耐熱性を更に向上させることができ、ペロブスカイト型複合酸化物を高分散担持するための比表面積が十分に確保できる。

【0036】

また、ペロブスカイト型複合酸化物が分散したアルミナ又はシリカ粉末を得る他の方法は、ペロブスカイト型複合酸化物とアルミナゾル又はシリカゾルとを水に分散させた後、沈殿剤としてアンモニア水、炭酸アンモニウム及び炭酸アンモニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の水溶液を徐々に加え、pHを7.0～9.0の範囲になるように調製した後、水分を除去して残留物を乾燥し、次いで焼成して得る方法がある。

【0037】

上記アルミナゾル又はシリカゾルを原料化合物として用い、更に上述したような沈殿法により製造することで、アルミナ又はシリカが有する微細な細孔構造と大きな比表面が得られ、更にペロブスカイト型複合酸化物の活性相の均一な分散状態が得られる。

【0038】

また、アルミナゾル又はシリカゾルは、コロイドを5 μ m～200 μ mの大きさを有する安定なコロイド状態とするため、pHを2.0～7.0に調製したアルミナゾル又はシリカゾルを使用することが、結晶構造の均一性や耐熱性を向上させる。

【0039】

上記沈殿法に用いる沈殿剤として、上記アンモニア水やアンモニウム化合物を使用すれば、沈殿ケーキの清浄が不十分でも金属元素は残留せず、またアンモニ

ウム化合物（滴下後は、主として硝酸アンモニウム）が残留しても後の焼成で容易に分解除去することができる。更に、硝酸アンモニウムに代わりアルミナゾルを使用するため、沈殿を乾燥・焼成する際に、原料由来の NO_x や硝酸アンモニウムに対する排ガス・排水処理が著しく軽減される。

【0040】

上記沈殿法を実施するに際しては、溶液の pH を7.0～9.0の範囲に調製することにより、各種金属塩の沈殿物を形成することができる。

pH は7.0より低いと十分に沈殿物を形成せず、逆に pH が9.0より高いと沈殿した成分の一部が再溶解することがある。

【0041】

水の除去は、例えば濾過法や蒸発乾固法やスプレードライ法等の公知の方法の中から適宜選択して行なうことができる。本発明では、特に制限されないが、バلاجウムの分散性を向上するための大きな比表面積を得るため、スプレードライヤーで行なうことが望ましい。

【0042】

本発明のペロブスカイト型複合酸化物を分散したアルミナ又はシリカの熱処理は、特に制限されないが、含浸・乾燥後、例えば400℃～700℃の範囲の温度で空气中及び／又は空気気流下で行なうことが好ましい。

【0043】

本発明の燃料改質用触媒は、一体構造型担体に担持して用いるのが好ましく、複合酸化物を粉砕してスラリーとし、触媒担体にコートして、400～900℃の温度で焼成することにより、本発明の排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0044】

複合酸化物を粉砕するにあたっての粉砕方法は特に限定されず、好ましくはこれらを含む水性スラリーを湿式粉砕する。

粉砕に使用することのできる装置が特に限定されず、市販のボール式振動ミルを用いることができ、ボール径、粉砕時間、振幅、振動周波数を調製して所望の粒径を得る。

【 0 0 4 5 】

触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使うことが好ましく、このハニカム材料としては、一般に例えばセラミックス等のコージエライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

【 0 0 4 7 】

前記触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使うことが好ましく、ハニカム状の各種基材に触媒粉末を塗布して用いられる。このハニカム材料としては、一般にセラミックス等のコージエライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカム材料を多く用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状にしても良い。

【 0 0 4 8 】

このようにすることにより、燃料電池システムの起動停止によるヒートサイクルに対し、安定した燃料改質用触媒が得られる。

【 0 0 4 9 】

ハニカム材料に付着させる触媒成分コート層の量は、触媒成分全体のトータルで触媒 1 L あたり、50～400 g が好ましい。触媒成分が多い程、触媒活性や触媒寿命の面からは好ましいが、コート層が厚くなりすぎると、HC、CO、NO 等の反応ガスが拡散不良となるため、これらのガスが触媒に充分接触できなくなり、活性に対する増量効果が飽和し、更にはガスの通過抵抗も大きくなってしまふ。従って、コート層量は、上記触媒 1 L あたり 50 g ～ 400 g が好ましい

【0050】

また同様に、得られたスラリーを固体改質基板の表面に塗布した後、空气中400～800℃で焼結することにより燃料電池の起動停止によるヒートサイクルに対し安定した電極触媒が得られる。固体電解質としては、従来から用いられているものを使用することができ、例えばイットリウム部分安定化ジルコニア・セリアがある。塗布量は、10～50mgで、焼成後電極触媒の厚さは0.5～20μmであった。

【0051】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例によって更に記述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0052】

実施例1

La: 0.9モル、Sm: 0.1モル、Gd: 0.95モル、Ru: 0.05モルになるよう各元素の硝酸塩を混合する。即ち、硝酸ランタン $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 389.7g、硝酸サマリウム $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 44.4g、硝酸ガドリニウム $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 428.5g、硝酸ルテニウム溶液 $[\text{Ru}(\text{NO}_3)_2 \text{ 溶液} \cdot \text{Ru 濃度 } 3.6\text{wt}\%]$ 140.4gを計量し、純水1Lと混合して、十分に攪拌した。

【0053】

予め、オートクレーブ中に炭酸水素アンモニウム $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ 640gを純水0.5Lに溶解し、攪拌しながら上記混合溶液を投入した。全量を投入した後、オートクレーブを密閉し、攪拌を続けながらオートクレーブ中に、温度約120℃、水蒸気圧約2kg/cm²の水蒸気を圧入し、内圧が1.1kg/cm²になった時点で蒸気の供給を一旦停止した。

【0054】

引き続きオートクレーブ内圧を1.1kg/cm²、最大1.2kg/cm²を維持するように蒸気の供給量を加減しながら反応を行なった。蒸気の供給開始から2時間たつと内圧は蒸気の供給を停止しても、1.1kg/cm²を維持するようになっ

た。この状態で 0.5 時間反応を継続した後、攪拌を止め、密閉を開放した。

【0055】

オートクレーブから反応が終了したスラリー状水和物を取り出し、吸引ろ過し沈殿物を回収した。回収した沈殿物を純水を用いて洗浄した後、120℃のオーブン中で12時間乾燥した。

乾燥した粉末を、アルミナ製ルツボを用い空气中600℃で5時間焼成してペロブスカイト型複合酸化物粉末を得た。得られたペロブスカイト型複合酸化物の理論組成は $\text{La}_{0.9} \text{Sm}_{0.1} \text{Ga}_{0.95} \text{Ru}_{0.05} \text{O}_3$ である。

【0056】

得られたペロブスカイト型複合酸化物粉末100gと8重量%硝酸酸性アルミナゾル（13gのペーマイトアルミナと10wt%硝酸水溶液87gの混合溶液）100gとを遊星ボールミルを用いて2時間粉碎混合して、ペロブスカイト型複合酸化物微粉末スラリーを得た。

【0057】

得られたスラリーをセラミック製モノリス担体（400セル、0.119cc）にペロブスカイト型複合酸化物重量として100g/Lになるように塗布し、120℃で10分乾燥後、空气中400℃で焼成し、燃料改質用触媒Aを得た。

【0058】

この燃料改質用触媒A1個当りの各元素の量は $\text{La} : 4.25 \text{ g}$ 、 $\text{Sm} : 0.52 \text{ g}$ 、 $\text{Gd} : 5.19 \text{ g}$ 、 $\text{Ru} : 0.15 \text{ g}$ である。

【0059】

実施例 2～15

以下同様の方法にて、表1に示す組成に従い、触媒B（実施例2）～触媒O（実施例15）を調製した。

【0060】

比較例 1

$\text{La} : 0.8 \text{ モル}$ 、 $\text{Sm} : 0.2 \text{ モル}$ 、 $\text{Gd} : 0.9 \text{ モル}$ 即ち硝酸ランタン 346.4g、硝酸サマリウム 88.9g、硝酸ガドリニウム 428.5g を純水 1L と混合して、十分に攪拌した。

予め、オートクレーブ中に炭酸水素アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{HCO}_3]$ 640 g を純水 0.5 L に溶解し、攪拌しながら上記混合溶液を投入した。全量を投入した後、オートクレーブを密閉し、攪拌を続けながらオートクレーブ中に、温度約 120°C 、水蒸気圧約 2 kg/cm^2 の水蒸気を圧入し、内圧が 1.1 kg/cm^2 になった時点で蒸気の供給を一旦停止した。

【0061】

引き続きオートクレーブ内圧を 1.1 kg/cm^2 、最大 1.2 kg/cm^2 を維持するように蒸気の供給量を加減しながら反応させた。蒸気の供給開始から2時間で内圧は、蒸気の供給を停止しても 1.1 kg/cm^2 を維持するようになった。この状態で0.5時間反応を継続した後、攪拌を止め、密閉を開放した。

【0062】

オートクレーブから反応が終了したスラリー状水和物を取り出し、吸引ろ過し沈殿物を回収した。回収した沈殿物を純水を用いて洗浄した後、 120°C のオーブン中で12時間乾燥した。

乾燥した粉末を、アルミナ製ルツボを用い空气中 600°C で5時間焼成して、ペロブスカイト型複合酸化物粉末を得た。

【0063】

得られたペロブスカイト型複合酸化物粉末に、Ru: 0.05モル、即ち3.6wt%硝酸ルテニウム溶液140.4 gを純水100mlに溶解した溶液と混合し、十分に攪拌した後、 120°C のオーブン中8時間乾燥し、空气中 400°C で2時間焼成してRu担持ペロブスカイト型複合酸化物粉末を得た。

【0064】

得られたRu担持ペロブスカイト型複合酸化物粉末100 gと8重量%硝酸酸性アルミナゾル100 gとを遊星ボールミルを用いて2時間混合粉碎し、Ru担持ペロブスカイト型複合酸化物微粉末スラリーを得た。得られたスラリーをセラミック製モノリス担体(400セル、0.119 cc)にRu担持ペロブスカイト型複合酸化物重量として 100 g/L になるように塗布し、 120°C で10分乾燥後、空气中 400°C で焼成し、燃料改質用触媒Pを得た。

【0065】

比較例 2

比較例 1 で得られたペロブスカイト型複合酸化物粉末を用い、スラリー化後、セラミック製モノリス担体に塗布し、400℃で焼成して触媒 Q を得た。

上記実施例 1 ～ 1 5 及び比較例 1 ～ 2 で得られた触媒組成物の触媒組成を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

触 媒 組 成 表

	硝酸La (g)	硝酸Pr (g)	硝酸Gd (g)	硝酸Ce (g)	硝酸Sm (g)	硝酸Pe (g)	硝酸Ru 3.6wt%液	硝酸Rh 8.5wt%液	触媒組成物 1 個あたりの元素量							
									(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
実施例 1	389.7	-	428.5	-	44.4	-	140.4	-	4.25	-	5.19	-	0.52	-	0.15	-
実施例 2	346.4	-	428.5	-	88.8	-	140.4	-	3.74	-	5.19	-	1.03	-	0.15	-
実施例 3	-	-	428.5	390.6	44.4	-	140.4	-	-	-	5.19	4.08	1.03	-	0.15	-
実施例 4	389.7	43.5	-	-	-	323.2	-	240	6.16	0.69	-	-	-	1.81	-	0.96
実施例 5	346.4	87.0	-	-	-	323.2	-	240	5.47	1.38	-	-	-	1.81	-	0.96
実施例 6	303.1	130.5	-	-	-	323.2	-	240	4.79	2.07	-	-	-	1.81	-	0.96
実施例 7	346.4	87.0	-	-	-	202	-	605	5.47	1.38	-	-	-	1.07	-	2.29
実施例 8	346.4	87.0	-	-	-	80.8	-	988	5.47	1.38	-	-	-	0.39	-	3.39
実施例 9	389.7	43.5	-	-	-	323.2	561.7	-	6.16	0.69	-	-	-	1.81	0.90	-
実施例 10	346.4	87.0	-	-	-	323.2	561.7	-	5.47	1.38	-	-	-	1.81	0.90	-
実施例 11	303.1	130.5	-	-	-	323.2	561.7	-	4.79	2.07	-	-	-	1.81	0.90	-
実施例 12	346.4	87.0	-	-	-	202	1404	-	5.47	1.38	-	-	-	1.07	2.11	-
実施例 13	346.4	87.0	-	-	-	80.8	2247	-	5.47	1.38	-	-	-	0.39	3.14	-
実施例 14	-	-	360.8	347.2	88.9	-	561.7	-	-	-	4.49	3.72	1.06	-	0.62	-
実施例 15	-	-	360.8	347.2	88.9	-	-	240	-	-	4.49	3.72	1.06	-	-	0.70
比較例 1	389.7	-	428.5	-	44.4	-	140.4	-	4.25	-	5.19	-	0.52	-	0.15	-
比較例 2	389.7	-	428.5	-	44.4	-	-	-	4.25	-	5.19	-	0.52	-	-	-

【0 0 6 7】

実施例 1 6 ~ 1 8

実施例 5 で得られたペロブスカイト型複合酸化物、即ち $\text{La}_{0.8} \text{Pr}_{0.2} \text{Fe}_{0.8} \text{Rh}_{0.2} \text{O}_3$ 粉末 100 g と 8 重量% シリカゾルを遊星ボールミルを用いて 5 時間粉碎混合してペロブスカイト型複合酸化物微粉末スラリーを得た。

得られたスラリーを 15 cm 角イットリア安定化ジルコニウム製固体電解質基板に酸化物として 6.3 g を均一に塗布し、50℃で 12 時間乾燥後、空气中 850℃で焼結し、電極触媒基板 a を得た。

以下同様にして、表 3 に示す組成に従って、電極触媒基板 b, c (実施例 17, 18) を得た。

【0068】

比較例 3

La : 0.8 モル、 Pr : 0.2 モル、 Fe : 0.8 モル 即ち硝酸ランタン 346.4 g、硝酸プラセオジミウム 87 g、硝酸鉄 323.2 g を純水 1 L と混合し、十分に攪拌した。

【0069】

予め、オートクレーブ中に炭酸水素アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{HCO}_3]$ 640 g を純水 0.5 L に溶解し、攪拌しながら上記混合溶液を投入した。全量を投入した後、オートクレーブを密閉し、攪拌を続けながらオートクレーブ中に、温度約 120℃、水蒸気圧約 2 kg/cm^2 の水蒸気を圧入し、内圧が 1.1 kg/cm^2 になった時点で蒸気の供給を一旦停止した。

【0070】

引き続きオートクレーブ内圧を 1.1 kg/cm^2 、最大 1.2 kg/cm^2 を維持するように蒸気の供給量を加減しながら反応させた。蒸気の供給開始から 2 時間で内圧は蒸気の供給を止めても 1.1 kg/cm^2 を維持するようになった。この状態で 0.5 時間反応を継続した後、攪拌を止め、密閉を開放した。

【0071】

オートクレーブから反応が終了したスラリー状水和物を取り出し、吸引ろ過し沈殿物を回収する。回収した沈殿物を純水を用いて洗浄した後、120℃のオーブン中で 12 時間乾燥した。

乾燥した粉末を、アルミナ製ルツボを用い空气中 600℃で 5 時間焼成してペ

ロブスカイト型複合酸化物粉末を得た。

以下、得られた粉末を実施例 16 と同様の方法で、電極触媒基板 d を得た。

【0072】

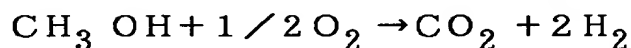
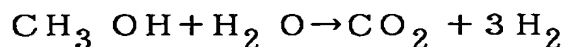
【試験例】

実施例 1～15 及び比較例 1, 2 で得られたペロブスカイト型複合酸化物を触媒組成物とする改質触媒について、メタノールを用い水蒸気改質＋部分酸化反応による改質率を測定した。

【0073】

メタノールの改質反応は以下の反応に従って行った。

なお、添加する水蒸気量は理論量、酸素量は論理値の 1/3 とした。



改質率は残留するメタノール量をガスクロマトグラフ（日立製作所（株）製）を用い算出した。

改質温度は触媒入口温度で 400℃ とし、LHSV（触媒容積に対する供給液体量の単位時間当たりの値）＝2 hr⁻¹ とした。

その結果を表 2 に示す

【0074】

【表 2】

燃料改質触媒評価結果

	改質触媒組成物	残存MeOH量%	改質率%
実施例 1	$\text{La}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$	0.98	99.02
実施例 2	$\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$	0.96	99.04
実施例 3	$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$	1.02	98.98
実施例 4	$\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$	0.54	99.46
実施例 5	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$	0.48	99.52
実施例 6	$\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$	0.40	99.60
実施例 7	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$	0.37	99.63
実施例 8	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Rh}_{0.8}\text{O}_3$	0.23	99.77
実施例 9	$\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	0.72	99.28
実施例 10	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	0.68	99.32
実施例 11	$\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	0.51	99.49
実施例 12	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$	0.46	99.54
実施例 13	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$	0.38	99.62
実施例 14	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$	0.65	99.35
実施例 15	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$	0.53	99.47
比較例 1	$\text{La}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.95}\text{O}_3 + \text{Ru}$	2.62	97.38
比較例 2	$\text{La}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.95}\text{O}_3$	3.64	96.36

このようにRh, Ruを結晶構造に取り込むことで、メタノールの残存率を1/5以下にすることができ、改質性能が向上できたことがわかる。

【0075】

また、実施例16～18、比較例3で得られたペロブスカイト型複合酸化物電極触媒について起電力の測定を行い、Nernstの式による理論起電力に到達する温度を作動開始温度 T_{ne} (℃)とし、各電極触媒の特性評価を行った。

【0076】

特性評価は図 1 に示すように、基準極 (Pt 電極) に空気を流し、測定極 (Pt 電極) に $0.1\% \text{O}_2 - \text{N}_2$ ガスを流しながら温度を上昇させ、酸素濃度淡電池の理論起電力に達する温度を測定して行った。

その評価結果を表 3 に示す。

【0077】

【表 3】

電極触媒評価結果

	電 極 触 媒 組 成	作動開始温度 Tne (°C)
実施例16	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$	420
実施例17	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$	405
実施例18	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Rh}_{0.8}\text{O}_3$	387
比較例 3	$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	650

このように、Rh を結晶構造に取り入れたペロブスカイト型酸化物を電極として用いることにより、低温で作動させることができるようになった。Ru 量が増大することにより、より低温で作動する。

【0078】

【発明の効果】

本発明の触媒組成物は、イオン伝導性炭化水素等燃料の改質反応および電極触媒作用に重要な貢献をする B サイト元素の原子価制御を効果的に行い、酸素原子の移動に伴うイオンの伝導性を高め、触媒特性の向上を図ることを可能にし、更に、耐久性、耐熱性に優れたペロブスカイト構造中に包含された高分散状態の Ru, Rh の触媒金属としての雰囲気安定性が図れ、しかも例えば、改質反応の一つである部分酸化反応のような高温かつ酸素を介在させる雰囲気等の中でも安定性良くその高活性を維持することができる。

【0079】

また、かかる触媒組成物を燃料改質用触媒として使用することで、低スチーム／カーボン比の運転条件下においても、炭素が析出し難く、長時間にわたって経

済性良く安定に運転することができる、炭化水素等の燃料を改質して、水素を製造することができる。

更にかかる触媒組成物を電極触媒として使用することで、燃料電池の始動、停止時の雰囲気変化にも十分な耐久性能を有することが可能となる。

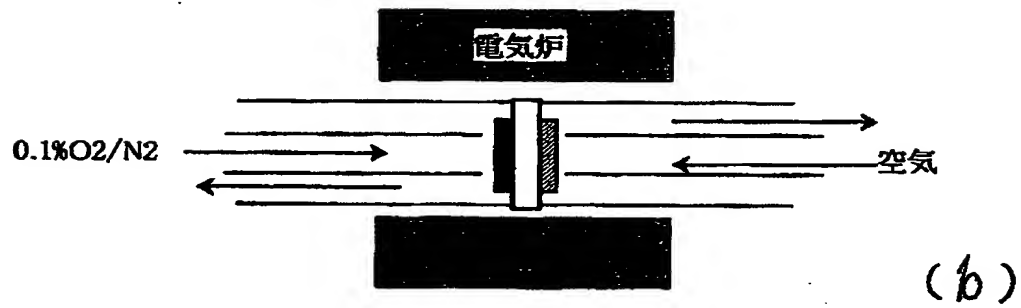
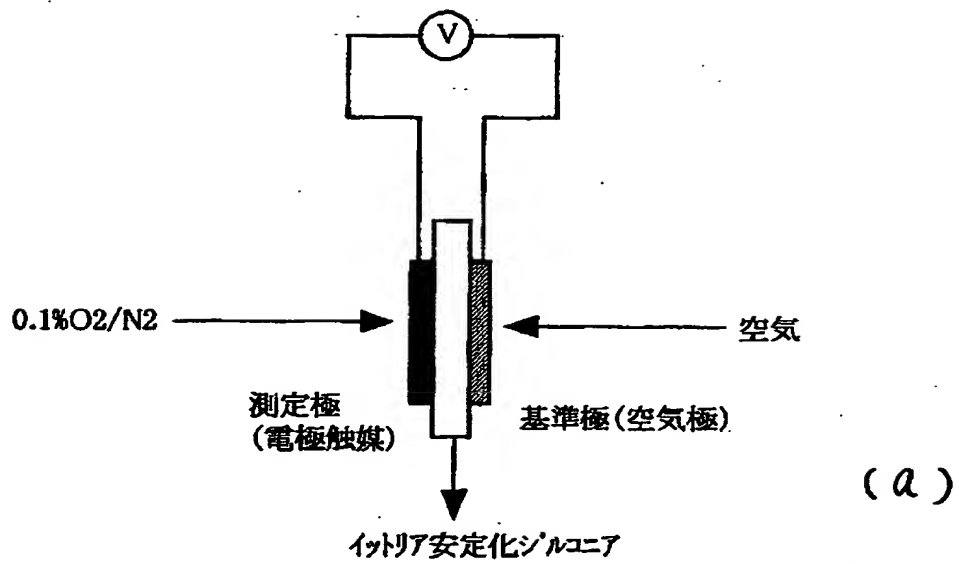
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の電極触媒の特性評価を実施する装置の概略図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン伝導性を有する複合酸化物の構造中に、ルテニウム、ロジウム等の貴金属成分を組み込むことによって高分散状態で、しかも例えば、改質反応の一つである部分酸化反応のような高温かつ酸素を介在させる雰囲気等の中でも安定性良くその高活性を維持する高活性・高選択性触媒組成物、その製造方法及び該触媒組成物を燃料改質用触媒や電極触媒として使用することを提供する。

【解決手段】 本発明の触媒組成物は、示性式 ABO_3 で表される型のペロブスカイト型複合酸化物であって、AがA' とA''、BがB' とB'' の2種類の構成元素からなり、次の一般式 $A'_{1-x} A''_x B'_{1-y} B''_y O_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物であって、A' がLa及び／又はCeであり、A'' がLa, Ca, Sm, Ce, Sr, Ba及びPrから成る群から選ばれる少なくとも1種、B' がCo, Fe, Mn及びGdから成る群から選ばれる少なくとも1種、B'' がRu及び／又はRhであり、xが $0.1 < x \leq 0.5$ の範囲であり、yが $0.05 < y \leq 1$ の範囲である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名	日産自動車株式会社